

Estructuras y Topología de los Clústeres Cu_7Zn_3

Tesis para optar al grado de Magister en Física Aplicada.

Robinson González Tavera

Director de Tesis

Dr. Jorge David

Escuela de Ciencias Básicas y Humanidades
Departamento de Ciencias Básicas
Universidad EAFIT
Medellín - Colombia

© *Junio de 2014*

II

A la dedicación, paciencia y comprensión que mis Padres y Hermanos me han ofrecido para ser cada día una persona más digna de su amor.

Muchas gracias...

Índice general

Índice de Figuras	v
Índice de Tablas	vii
Introducción	ix
1. Metodología y Elementos Teóricos	1
1.1. Metodología	1
1.1.1. Utilizando el programa ASCEC	1
1.1.2. Utilizando el programa Gaussian 03	2
1.1.3. Utilizando el programa AIMALL	2
1.2. Elementos Teóricos	3
1.2.1. Clústeres	3
1.2.2. Métodos <i>Ab initio</i>	4
2. Resultados y Discusiones	9
2.1. Energías y Geometrías	9
2.2. Análisis Topológico de la Densidad Electrónica	10
3. Conclusiones y Perspectivas	15

Índice de Figuras

- 1.1. Gráficos de los mínimos globales de los 12 clústeres más estables, con sus respectivas energías de enlace BE (Kcal/mol) calculados al nivel B3LYP/def2-TZVPD. Las líneas que unen los átomos se dibujan para ayudar a la visualización de los motivos geométricos. Los puntos más pequeños de color verde, rojo y azul corresponden a los puntos críticos de enlace, anillo y caja, respectivamente. 7
- 2.1. Izquierda: relación entre las densidades de energía cinética y los potenciales locales en todos los puntos críticos de enlace para los clústeres atómicos del Cu_7Zn_3 . Derecha: relación entre proporción de $|\mathcal{V}(r_c)|/\mathcal{G}(r_c)$ y $\mathcal{H}(r_c)/\rho(r_c)$ para todos los puntos críticos de enlace para los clústeres del Cu_7Zn_3 . Ecuación ajustada: Izquierda. $\mathcal{V}(r_c) = -1,0443\mathcal{G}(r_c) - 0,0056$ $R^2 = 0,9492$. 11
- 2.2. Izquierda: Relación entre las densidades de energía locales (\mathcal{V} , \mathcal{G} y \mathcal{H}) en todos los puntos críticos de enlace para los clústeres atómicos del Cu_7Zn_3 . Derecha: Relación entre las densidades de energía potencial y cinética para todos los puntos críticos de enlace para los clústeres atómicos del Cu_7Zn_3 , en función de r . Ecuación ajustada: $\text{Ln}|\mathcal{V}(r_c)| = -2,0946r + 1,8293$, $R^2 = 0,9683$; $\text{Ln}|\mathcal{G}(r_c)| = -2,4178r + 2,3985$, $R^2 = 0,9035$ 12
- 2.3. Relaciones logarítmicas para $[r, \rho(r)]$ a la izquierda y $[r, \nabla^2\rho(r)]$ a la derecha, siendo r la distancia entre los átomos de los clústeres del Cu_7Zn_3 . $\text{Ln}|\rho(r_c)| = -1,2524r + 0,09$, $R^2 = 0,217$; $\text{Ln}|\nabla^2\rho(r_c)| = -3,0356r + 5,008$, $R^2 = 0,7328$ 13

Índice de Tablas

1.1.	Energías de enlace BE (Kcal/mol). Energías relativas de enlace ΔE (Kcal/mol) con respecto al más estable S_1 , usando el funcional B3LYP.	6
2.1.	Cantidades energéticas BE y ΔE . Cantidades topológicas BCP, RCP, CCP y Σ BRC relevantes para los 23 clústeres atómicos del Cu_7Zn_3 calculados con el nivel B3LYP/def2-TZVPD. . . .	10

Introducción

Los clústeres metálicos son conocidos como conglomerados de átomos metálicos que constituyen un estado intermedio de la materia entre los átomos libres y los sólidos. Son nanopartículas con reducidas dimensiones y alta relación superficie-volumen, tienen propiedades estructurales y electrónicas que dependen marcadamente del tamaño. Esta tendencia a formar ciertos tamaños, es explicada por la mecánica cuántica [1, 2]. Las propiedades y los comportamientos del clúster representan una transición entre los átomos y los sólidos de la materia [2], las cuales han sido estudiadas por muchos investigadores desde un análisis de las propiedades geométricas, energéticas y topológicas que estos presentan. Por ejemplo, Espinosa y sus colaboradores, realizaron varios trabajos experimentales [3, 4, 5], donde analizaron propiedades energéticas de las interacciones de los enlaces, aspectos topológicos y distribuciones de la densidad electrónica. Jorge David e investigadores, han realizado exploraciones estocásticas de los clústeres $^1\text{Au}_6\text{Pt}$ y Au_{10} , donde presentan un análisis topológico de las densidades de electrones y la estabilidad de ellos [6, 7]. Hiroshi [8], presentó un reporte donde muestra el comportamiento anómalo de los clústeres atómicos y su discusión en términos de la formación de orbitales híbridos de electrones de valencia, además, de la relación entre los llamados números mágicos de micro-clústeres y el tamaño crítico de los clústeres atómicos. En esta investigación se utilizaron varios compuestos intermetálicos, donde se comprobó que la estructura electrónica de los átomos cambia notablemente por la transferencia de carga cuando los múltiples átomos interactúan entre sí. Así mismo se demostró que los clústeres atómicos muestran diversos fenómenos anómalos como si fueran nuevos materiales. Además, el tamaño crítico de diversos materiales se ha determinado como una función de los modos de enlace, la fuerza y de las condiciones del entorno de los enlaces.

Al rastrear información relacionada con los clústeres de átomos de Cu_7Zn_3 , no se han encontrado investigaciones que contengan a estos dos elementos con las mismas proporciones atómicas, pero sí algunos trabajos que relacionan al Cu y Zn con otros elementos [9, 8]. El investigador Yu-Ting Cheng y sus colaboradores [10], reportan la modelación de la deposición y posterior evolución de los clústeres de Cu en la superficie ZnO (10 $\bar{1}$ 0) a partir de cálculos a escala atómica y simulaciones de dinámica molecular clásica (MD), con el software LAMMPS y utilizando la tercera generación del potencial COMB (COMB3). Las simulaciones predicen que el Cu depositado se extiende para formar clústeres de dos dimensiones (2D) hasta que la cobertura está por encima 0.4 monocapas. Posteriormente, los clústeres 2D crecen más densa-

mente con el aumento de la cobertura del Cu y finalmente forman grupos en tres dimensiones (3D). En el caso de las interacciones de Cu-Zn en COMB3, son parametrizadas explícitamente para tres aleaciones específicas de Cu-Zn, que son la α -latón Cu_3Zn (FCC), β -latón CuZn (bcc), y γ -latón Cu_5Zn_8 (cI52), donde el orden correcto de las fases es más importante debido al énfasis en el potencial de la aleación durante la deposición de clúster.

Debido a la poca información relacionada con el clúster de átomos de estequiometría Cu_7Zn_3 , se planteó el objetivo de diseñar éstos clústeres atómicos y predecir sus propiedades geométricas, energéticas y topológicas, usando métodos computacionales. Se estudiarán y analizarán las características que tienen los clústeres de Cu_7Zn_3 . Además, uno de los propósitos con el diseño de estos, será aportar elementos teóricos de la estabilidad de los clústeres que permitan mejorar las propiedades de los materiales, basadas en éstas estequiometrías.

Metodología y Elementos Teóricos

1.1. Metodología

En el diseño de los clústeres atómicos con estequiometrías Cu_7Zn_3 se utilizaron modelos matemáticos y métodos computacionales, divididos en tres partes, con los que se pretende predecir la estabilidad y las relaciones estructura-propiedades [11] del clúster. Primero se utilizó el programa ASCEC (Annealing Simulado con Energía Cuántica) [2, 6, 7, 12] el cual se desarrolló para efectuar un muestreo estocástico del espacio conformacional de clúster atómico. Este programa permite realizar una evaluación cuántica de la energía para llevar a cabo un procedimiento de selección previa de estructuras candidatas [13]. En la segunda parte, utilizamos el programa Gaussian03 [14], el cual está diseñado para estudiar sistemas en fase gaseosa y en solución, en el estado fundamental y estados excitados; lo que le permite explorar áreas de interés químico como mecanismos de reacción, superficies de energía potencial, energías de excitación, etc. Con este programa, se pueden ejecutar los cálculos de estructura electrónica, capaces de predecir propiedades como: frecuencias vibracionales y propiedades termodinámicas. Por último, el programa AIMALL [15], que es un software para realizar un análisis cualitativo y visual de la topología de la densidad electrónica de los clústeres. Este permite analizar los clústeres, con la intención de predecir propiedades topológicas como puntos críticos de enlace, de anillos y de cajas. Se analizarán la densidad electrónica $\rho(r_c)$, el Laplaciano $\nabla^2\rho(r_c)$, la densidad de energía electrónica local $\mathcal{H}(r_c)$, la densidad de energía potencial local $\mathcal{V}(r_c)$ y la densidad de energía cinética local $\mathcal{G}(r_c)$ [16, 17, 5, 7] en cada uno de los puntos críticos.

1.1.1. Utilizando el programa ASCEC

El programa ASCEC, nos permite realizar una búsqueda estocástica en el espacio conformacional del clúster [12]. Para la ejecución de este, la muestra de átomos de Cu y Zn se depositan dentro de una caja térmica, donde utilizamos los siguientes parámetros: una longitud de caja de 5 Å, una temperatura inicial de 500K, un porcentaje de disminución de temperatura de 10 % hasta llegar a una temperatura final de 100K, se calcula la energía diagonalizando su Hamiltoniano y un máximo desplazamiento de 1.5 Å [2, 6, 7, 18] para cada uno de los átomos, con respecto al centro de masa del clúster formado. Se aceptarán los resultados con cambios de

energía negativos ($\Delta E < 0$), pero las estructuras con cambios de energía positiva, serán aceptadas si se cumple la condición $\frac{\Delta E}{E_j} < \exp(\frac{\Delta E}{K_\beta T})$ donde E_j es la energía del clúster en evaluación, K_β es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. ΔE es la diferencia de energía entre el clúster en evaluación y el inmediatamente anterior [2, 6].

1.1.2. Utilizando el programa Gaussian 03

Con el programa Gaussian 03, se realizaron los cálculos de optimización y frecuencias usando los conjuntos de funciones bases def2-TZVPD, LanL2dz y LanL2TZ+, y el funcional B3LYP [19, 20, 21, 22]. En la optimización se obtuvieron 23 estructuras estables para la primera y segunda base correspondientemente y 19 estructuras estables para la tercera (Tabla 1.1), donde se determinaron propiedades energéticas y relativas de los clústeres. El conjunto de funciones bases permite obtener una representación de los orbitales de un sistema químico (átomos y moléculas) [19], donde utilizamos una primera corrida con un funcional híbrido B3LYP y la base extendida de valencia triple zeta con una función de polarización difusa por átomo, en la segunda corrida se usó con una base triple zeta con una función difusa pero diseñada para un ECP (Effective Core Potential) y por último, con una base doble zeta que contiene exactamente dos veces el número de las funciones mínimas [19, 20, 21]. Cabe anotar que los cálculos con el funcional B3LYP son considerados muy efectivos para predecir geometrías [20].

Para el cálculo de las energías de enlace por átomo se usó la ecuación:

$$(BE/\text{átomo}) = (nE_i - E_n)/n$$

donde nE_i corresponde a la suma de las energías individuales de cada uno de los átomos que forman el clúster, E_n es la energía total del clúster y n es el número total de moléculas [2, 12, 23]. Es decir, que las energías de enlace (BE) en el mismo nivel se calcularon restando la energía del clúster de la energía de los átomos que lo constituyen, por lo tanto, los números positivos más grandes corresponden a las grandes energías de estabilización [6].

1.1.3. Utilizando el programa AIMALL

A las estructuras optimizadas se les hizo un análisis topológico con el programa AIMALL, para determinar puntos críticos de enlace, anillos y de caja. Los puntos críticos serán localizados partiendo de las geometrías de los clústeres de Cu_7Zn_3 optimizados por los métodos mecano-cuánticos. Con el uso de éste programa la discusión se centra en analizar las propiedades topológicas de los enlaces de los clústeres. Según la mecánica clásica, el negativo del gradiente del potencial es la fuerza y a los puntos en la superficie de potencial donde el gradiente es cero (fuerzas cero) se denomina puntos estacionarios o puntos críticos [19]. Por lo tanto, los puntos críticos de la densidad de electrones son aquellos para los que el $\nabla\rho(r) = 0$. Para localizar los puntos críticos se debe cumplir $H(r)\nabla\rho(r) = 0$, donde la matriz que contiene las segundas derivadas de la energía potencial respecto a los parámetros geométricos, se les conoce como matriz del Hessiano $H(r)$. Pero esto ocurrirá en los puntos críticos de la densidad o en

situaciones muy particulares en las que $\det H(r) = 0$. Este campo no aporta mucha información ya obtenida con ρ . Debido a esto, se exige utilizar las segundas derivadas con el laplaciano de la densidad, donde el signo de este nos indicará el tipo de interacción en los clúster. Para $\nabla^2 \rho(r) < 0$, el punto crítico es un máximo local en la densidad de electrones, es decir, los electrones se comparten en las proximidades de r , pero si $\nabla^2 \rho(r) > 0$, se entiende que existe una fuga de densidad con respecto a los alrededores, es decir, corresponden a los mínimos locales en la densidad de electrones donde el punto crítico es un mínimo local y los electrones están lejos de estos puntos, ubicándose hacia los núcleos. Esto es característico de las interacciones de capa cerrada. [19, 7, 17, 16].

Esta interpretación se fundamenta en la existencia de un sistema principal de curvatura en cada punto del espacio. Dado que la traza de una matriz ($H(r)$) se conserva en una transformación ortogonal [17], tenemos que:

$$\nabla^2 \rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$$

Donde los λ_i son las curvaturas principales de la densidad en un determinado punto (no necesariamente un punto crítico). Cuando se analizan los puntos críticos, debemos tener en cuenta que en pocas excepciones, estos en su geometría de equilibrio o cercana a ella tienen un rango (ω) igual a tres, el cual se define como el número de curvaturas no nulas del punto crítico, y con cuatro posibles clasificaciones (σ) correspondientes al mismo rango, y que se entiende como la diferencia entre el número de curvaturas positivas y negativas.

Los puntos críticos se pueden clasificar de la siguiente forma: para $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 < 0$ todas las curvaturas son negativas y la densidad es un máximo con un índice (3,-3). Para $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 > 0$ todas las curvaturas son positivas y la densidad es un mínimo local con un índice (3,+3). Para $\lambda_1, \lambda_2 < 0$ y $\lambda_3 > 0$ se tiene dos curvaturas negativas y la densidad es un máximo en el plano definido por los ejes correspondientes con un índice (3,-1) y si los valores $\lambda_1, \lambda_2 > 0$ y $\lambda_3 < 0$ muestran un mínimo en el plano definido por sus correspondientes ejes y un máximo en el eje perpendicular a este plano con un índice (3,+1) [19, 17, 16].

1.2. Elementos Teóricos

1.2.1. Clústeres

Los clústeres pueden ser formados por la mayoría de los elementos de la tabla periódica, inclusive por moléculas, y los tipos de enlaces de acuerdo a su energía son muy variados. Los clústeres son conocidos como un agregado de átomos que se unen entre sí por diversos tipos de interacciones, donde no hay restricción respecto al tamaño, lo cual ha implicado una mayor investigación. En cierto sentido los agregados de átomos son el puente entre el macrocosmos y nanocosmos, pero fuera del interés por su estabilidad, el número de átomos que los constituyen y su forma, las aplicaciones prácticas incluyen su uso como catalizadores y como constituyen-

tes promisorios en la nanoelectrónica (principalmente usado en microelectrónica y medicina) y materiales compuestos. Una característica fundamental de los clústeres de átomos es que ciertos tamaños ocurren preferencialmente, siendo algunos aglomerados más abundantes que otros. Esta predominación se da, quizá por la estabilidad que estos tengan.

Existen varios tipos de clústeres; atómicos, de Van der Waals (0,3 eV/átomo), metálicos (0,5-3 eV/átomo), iónicos (24 eV/átomo), fullerenos (1-4 eV/átomo), moleculares, semiconductores, mixtos, etc. Su geometría puede variar mucho; existen esféricos, planos, en espiral y lineales, entre otros. Por esta razón las formas más comunes de clasificarlos son por la naturaleza y magnitud de las fuerzas entre los átomos, o por el arreglo espacial que adoptan. Sin embargo todavía queda mucho por explicar sobre cómo y cuándo ocurre la transición de aglomerado a sólido o líquido masivo, además de interrogantes fundamentales y aplicaciones, razones por las cuales este campo de investigación es bastante activo [11, 13].

1.2.2. Métodos *Ab initio*

Durante cientos de años se han creado y mejorado las aleaciones desde el bronce hasta el acero inoxidable, explotando en la mayoría de los casos, descubrimientos casuales hechos al mezclar metales. En las últimas décadas esta búsqueda ha sido más sistemática y con el advenimiento de los métodos o modelos computacionales se ha desarrollado el entendimiento de cómo se cambian las propiedades de un metal aleándolo con otro. Estos métodos se pueden dividir en dos clases, aquellos que no usan ninguna cantidad obtenida empírica o experimentalmente (métodos *ab initio*) y, los que lo hacen, conocidos como métodos semi-empíricos. En este trabajo utilizamos los primeros, llamados métodos *ab initio* o métodos de los primeros principios que son particularmente útiles en las predicciones de las propiedades de nuevos materiales o de nuevas estructuras complejas. Uno de los principios en que se basan estos métodos, es en la teoría del funcional de la densidad que prueba que la energía base de un sistema electrónico estable es función solamente de la densidad electrónica $\rho(r)$ [16, 17, 19]. Con base en esto se plantean ecuaciones tipo Schrödinger y se predicen posiciones atómicas, propiedades elásticas y frecuencias [1].

Hohenberg y Kohn probaron un teorema que establece que para una molécula con estados basales no degenerados, la energía del estado basal, la función de onda y las demás propiedades electrónicas son determinadas únicamente por la densidad electrónica de ese estado $\rho_0(x, y, z)$, por lo que se puede decir que la energía del estado basal E_0 es funcional de la densidad electrónica $E_0 = E_0[\rho_0]$. Es decir, que ellos demostraron que la densidad electrónica determina tanto el potencial externo como el número de electrones y, por tanto, la función de onda y la energía. De esta manera se puede decir que la densidad electrónica contiene toda la información necesaria para describir el sistema y puede ser analizada en términos de su topología [19].

Para los cálculos con funcionales de la densidad la energía se puede calcular como:

$$E_\nu = \int \rho(r)\nu(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]$$

Los tres primeros términos pueden ser evaluados fácilmente a partir de la densidad electrónica y en ellos se incluyen las contribuciones más importantes a la energía del estado basal. La primer integral (primer término) corresponde a la distribución de la densidad electrónica en el campo generado por los núcleos. El segundo término es la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes. El tercero corresponde a la interacción coulombica entre los electrones (la integral doble de la densidad de pares) y el último a la energía de intercambio y correlación E_{xc} , este no se puede evaluar con la misma facilidad, debido a que no se conocen. Esta energía contiene los términos de la energía de correlación cinética, la energía de intercambio que se origina en el requerimiento de antisimetría y la energía de correlación coulombica [19, 20, 13].

Estos cálculos usando funcionales de densidad se inician con una densidad de partida, que usualmente se encuentra superponiendo las densidades calculadas de los átomos individuales en la geometría molecular. De esta ρ se estima a partir de una aproximación local de la densidad con la intención de obtener los orbitales KS, que son utilizados para conseguir una densidad electrónica. Las iteraciones continúan hasta que no exista una diferencia en la densidad y en los orbitales, y una vez que el cálculo converge, se puede calcular la energía, ya que se conoce ρ y el funcional aproximando E_{xc} [19].

Estructuras	def2-TZVPD		Lanl2dz		Lanl2TZ+	
	ΔE	BE	ΔE	BE	ΔE	BE
S_1	0.00	274.37	0.00	292.54	0.00	282.07
S_2	3.65	270.72	3.67	288.87	—	—
S_3	3.65	270.72	3.67	288.87	—	—
S_4	5.84	268.53	4.04	288.50	2.58	279.49
S_5	6.17	268.20	6.02	286.51	4.90	277.17
S_6	7.64	266.73	10.48	282.05	16.44	265.63
S_7	8.55	265.82	7.41	285.12	9.47	272.60
S_8	8.87	265.50	7.12	285.42	7.57	274.50
S_9	9.39	264.98	6.27	286.26	2.05	280.02
S_{10}	10.99	263.38	13.67	278.87	19.56	262.51
S_{11}	11.53	262.84	11.73	280.81	15.12	266.95
S_{12}	11.37	261.00	13.60	278.94	19.34	262.73
S_{13}	13.87	260.50	12.06	280.48	—	—
S_{14}	14.07	260.31	14.30	278.24	17.06	265.01
S_{15}	14.58	259.79	16.92	275.62	19.98	262.09
S_{16}	14.66	259.71	15.34	277.20	21.28	260.79
S_{17}	16.16	258.21	16.16	276.38	19.91	262.16
S_{18}	16.70	257.68	20.61	271.93	27.66	254.40
S_{19}	17.00	257.37	16.45	276.09	—	—
S_{20}	17.22	257.16	26.65	265.89	37.78	244.29
S_{21}	18.80	255.57	19.94	272.60	17.47	264.59
S_{22}	22.60	251.78	24.11	268.43	30.91	251.16
S_{23}	24.46	249.91	29.40	263.14	37.23	244.84

Tabla 1.1: Energías de enlace BE (Kcal/mol). Energías relativas de enlace ΔE (Kcal/mol) con respecto al más estable S_1 , usando el funcional B3LYP.

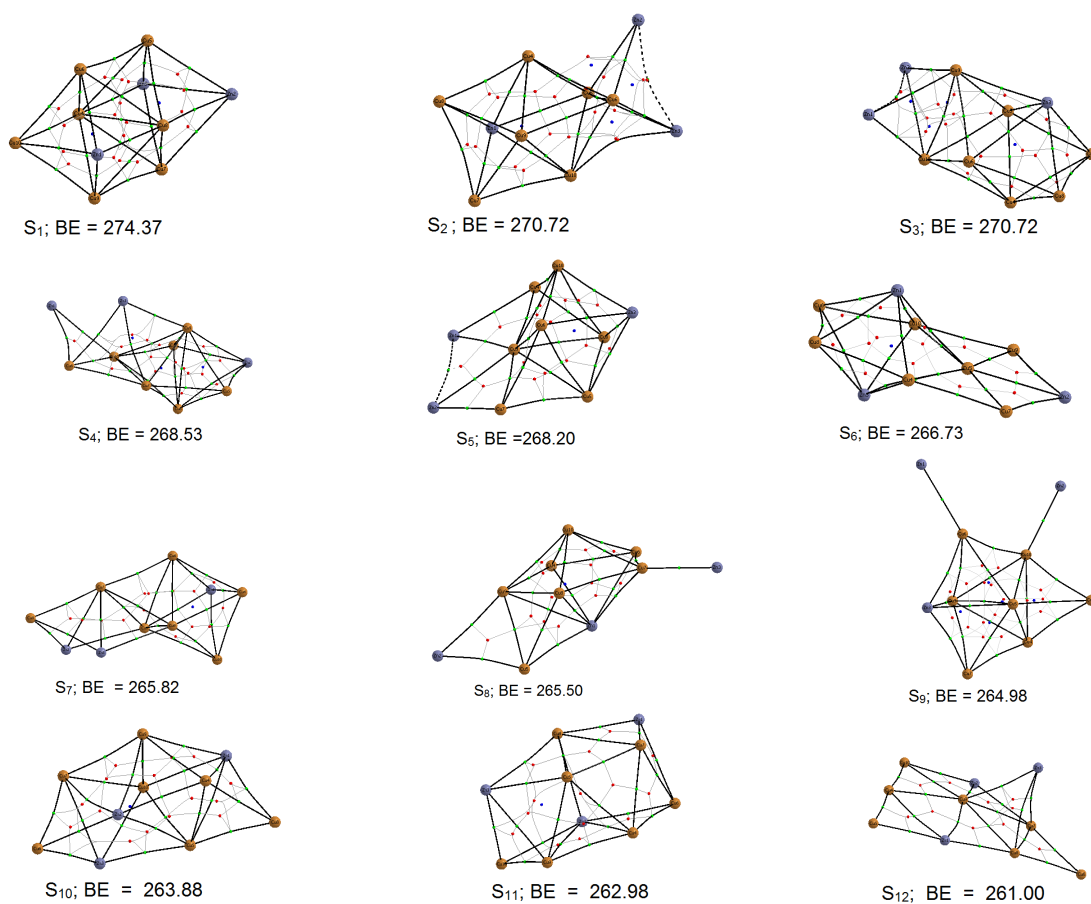


Figura 1.1: Gráficos de los mínimos globales de los 12 clústeres más estables, con sus respectivas energías de enlace BE (Kcal/mol) calculados al nivel B3LYP/def2-TZVPD. Las líneas que unen los átomos se dibujan para ayudar a la visualización de los motivos geométricos. Los puntos más pequeños de color verde, rojo y azul corresponden a los puntos críticos de enlace, anillo y caja, respectivamente.

Resultados y Discusiones

Las discusiones en este trabajo se centrarán en las propiedades energéticas como las energías de enlace ΔE , las energías de enlace BE y su estabilidad, en sus propiedades geométricas, tales como configuraciones espaciales y grupos puntuales; además, de aspectos topológicos como los puntos críticos, especialmente en la densidad electrónica $\rho(r_c)$, el Laplaciano $\nabla^2\rho(r_c)$, la densidad de energía electrónica local $\mathcal{H}(r_c)$, la densidad de energía potencial local $\mathcal{V}(r_c)$ y la densidad de energía cinética local $\mathcal{G}(r_c)$.

2.1. Energías y Geometrías

Los cálculos de las energías de enlace y geometrías de equilibrio del clúster Cu_7Zn_3 , se realizaron siguiendo los procedimientos descritos anteriormente. Se obtuvieron 23 estructuras estables localizadas en las superficies de energía potencial (SEP) al nivel B3LYP/def2-TZVPD y al nivel B3LYP/Lanl2dz, pero para el nivel B3LYP/Lanl2TZ+, se obtuvieron 19 estructuras (ver Tabla 1.1). Estas estructuras se denominan S_1, S_2, \dots, S_{23} según el valor de sus estabilidades relativas al clúster S_1 , es decir, S_1 es la más estable y S_{23} la menos estable. Con este procedimiento se obtuvieron 4 estructuras que no convergieron al nivel B3LYP/Lanl2TZ+. También, se observa que los valores más altos de la energía de enlace están en el nivel B3LYP/Lanl2dz. Con energías de enlace por átomo entre un rango aproximado de 263-299 kcal/mol. Lo que sugiere que los enlaces de Cu_7Zn_3 son relativamente fuertes y quizá contribuyen a la importancia del uso de la base Lanl2dz, puesto que ha sido ampliamente usada en química cuántica y en particular en los estudios de compuestos o grupos que contienen elementos pesados, como los metales de transición [22]. Por lo tanto, se puede concluir que los enlaces del clúster Cu_7Zn_3 obtenidos con los tres conjuntos de funciones bases si son relativamente fuertes.

Doce de las 23 estructuras más estables, se muestran en la Figura 1.1. En la Tabla 2.1 se muestran las energías de enlaces BE (Kcal/mol), las energías relativas ΔE (Kcal/mol) y la topología de las estructuras. El número de puntos críticos de enlaces BCP, los puntos críticos de anillo RCP, los puntos críticos de caja CCP y la suma de todos los puntos críticos BRC. La simetría de todas las estructuras pertenece al grupo puntual C_1 , por lo tanto, se consideran

Estructuras	BE	ΔE	BCP	RCP	CCP	Σ BRC
S_1	274.37	0.00	25	18	2	45
S_2	270.72	3.65	24	19	4	47
S_3	270.72	3.65	23	18	4	45
S_4	268.53	5.84	23	17	3	43
S_5	268.20	6.17	23	15	1	30
S_6	266.73	7.64	22	14	1	37
S_7	265.82	8.55	22	14	1	37
S_8	265.50	8.87	21	13	1	35
S_9	264.98	9.39	21	17	5	43
S_{10}	263.88	10.99	23	15	1	39
S_{11}	262.98	11.53	22	14	1	37
S_{12}	261.00	11.37	19	10	0	29
S_{13}	260.50	13.87	21	13	1	35
S_{14}	260.31	14.07	22	13	0	35
S_{15}	259.79	14.58	22	14	1	37
S_{16}	259.71	14.66	19	10	0	29
S_{17}	258.21	16.16	21	13	1	35
S_{18}	257.68	16.70	19	10	0	29
S_{19}	257.37	17.00	18	9	0	27
S_{20}	257.16	17.22	22	14	1	37
S_{22}	255.57	18.80	19	10	0	29
S_{22}	251.78	22.60	17	8	0	25
S_{23}	249.91	24.26	19	11	1	31

Tabla 2.1: Cantidades energéticas BE y ΔE . Cantidades topológicas BCP, RCP, CCP y Σ BRC relevantes para los 23 clústeres atómicos del Cu_7Zn_3 calculados con el nivel B3LYP/def2-TZVPD.

como estructuras de baja simetría.

2.2. Análisis Topológico de la Densidad Electrónica

Los puntos críticos de las moléculas en su geometría de equilibrio tienen un rango (ω) igual a tres y está relacionado con la forma de las estructuras geométricas los cuales pueden ser descritos topológicamente en tres dimensiones, es decir, un valor de (3,-3) usualmente corresponde a una posición nuclear (NCP), un valor de (3,-1) es un BCP, (3,+1) es un RCP y un valor de (3,+3) es un CCP [19, 24]. Además, la presencia de un CCP es una condición necesaria para que una estructura sea considerada topológicamente 3-D. Ahora, si no posee un CCP pero tiene un RCP es una 2-D y si no tiene un RCP y un CCP es una 1-D [24]. Con base en lo anterior, podemos decir que en este trabajo, se obtuvieron 16 estructuras geométricas 3D, 7 2-D y ninguna 1-D (Tabla 2.1, Figura 1.1). Se debe aclarar que aunque las estructuras S_{12} , S_{14} , S_{16} y S_{22}

tengan partes de figuras geométricas en 3-D, sin la presencia de un CCP, no se considerarán como tal. Otro importante elemento para el estudio topológico, es la relación de Poincaré-Hopf (PH), que permite determinar el número y el tipo de puntos críticos que coexisten en un sistema, relacionados mediante la expresión:

$$n - b + r - c = 1$$

A los números n, b, r y c se les denomina conjunto característico del clúster o molécula, donde ellos son los números de los NCP, BCP, RCP y CCP respectivamente [19, 24]. Por lo tanto, de las 23 estructuras en la Tabla 2.1, se evidencia que hay 13 soluciones distintas para la relación de PH y 11 valores distintos de la suma ΣBRC , donde esta última proporciona una medida de la complejidad de la estructura del clúster atómico [16, 6, 7], es decir, que para una suma alta o grande, mayor será su complejidad. Con base en lo anterior, se puede observar que las estructuras de la Tabla 2.1, cumplen esta relación, especialmente S_1, S_2, S_3 y S_4 , con un valor alto en sus BE y en sus ΣBRC . Además, los datos de la Tabla 2.1 muestra que a estructuras más estables le corresponde un mayor número de puntos críticos, comprobando que la complejidad de la densidad electrónica está directamente relacionada con la estabilidad del clúster. Sin embargo, S_9 , se podría tomar con una excepción o una particularidad en la investigación, dado que no cumple con la relación explicada anteriormente, donde la suma ΣBRC no corresponde a un valor alto en su BE comparado con las estructuras anteriores a esta.

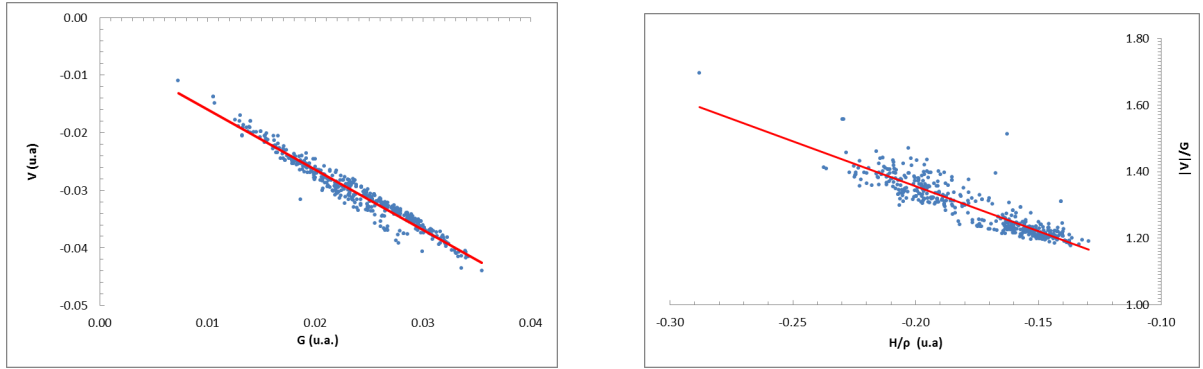


Figura 2.1: Izquierda: relación entre las densidades de energía cinética y los potenciales locales en todos los puntos críticos de enlace para los clústeres atómicos del Cu_7Zn_3 . Derecha: relación entre proporción de $|V(r_c)|/G(r_c)$ y $H(r_c)/\rho(r_c)$ para todos los puntos críticos de enlace para los clústeres del Cu_7Zn_3 . Ecuación ajustada: Izquierda. $V(r_c) = -1,0443G(r_c) - 0,0056$ $R^2 = 0,9492$.

En la Figura 2.1 (a la izquierda) se muestra la relación entre las densidades de energía potencial y cinética para todos los puntos críticos de enlace en todas las conformaciones de los 23 clústeres más estables encontrados en este trabajo. En esta gráfica, se observan unas

tendencias lineales muy correlacionadas con un valor de $R^2 = 0,9492$. Por otra parte, con el teorema del virial del Laplaciano de la densidad electrónica para las densidades de la energía potencial $\mathcal{V}(r_c)$ y cinética $\mathcal{G}(r_c)$ en los límites de las interacciones compartidas y no compartidas, se puede calcular mediante [7]

$$\frac{1}{4}\nabla^2\rho(r_c) = \mathcal{V}(r_c) + 2\mathcal{G}(r_c)$$

En este trabajo se obtiene una ecuación $\mathcal{V}(r_c) = -1,0443\mathcal{G}(r_c) - 0,0056$. Obteniéndose que el teorema del virial en estos clústeres presenta la forma aproximada: $\mathcal{V}(r_c) \approx -1,0443\mathcal{G}(r_c)$, indicando que las interacciones entre los átomos de los clústeres no se rigen por la ley del potencial central, es decir el potencial de interacciones entre los átomos sería de la forma $\approx \frac{1}{r^2}$. En la gráfica de la derecha se muestra la relación entre la proporción $|\mathcal{V}(r_c)|/\mathcal{G}(r_c)$ y $\mathcal{H}(r_c)/\rho(r_c)$, que es el parámetro de medida de enlace en todos los puntos críticos de enlace para todos los clústeres atómicos del Cu_7Zn_3 . Además, la relación $|\mathcal{V}(r_c)|/\mathcal{G}(r_c)$ proporciona un criterio adicional para clasificar las interacciones entre los átomos de los clústeres de la siguiente forma: para relaciones con valores menores que 1, corresponden a las interacciones de capa cerrada, para valores entre 1 y 2 se consideran interacciones intermedias y para valores mayores que 2 indican una interacción compartida. Con base en lo anterior y con los resultados obtenidos se observa que las interacciones de todas las proporciones están en un intervalo de (1.18-1.70), ver figura 2.1 lado derecho, y nos indica que los clústeres están entre capa cerrada de enlace intermedio, es decir, los enlaces de los clústeres no son covalentes.

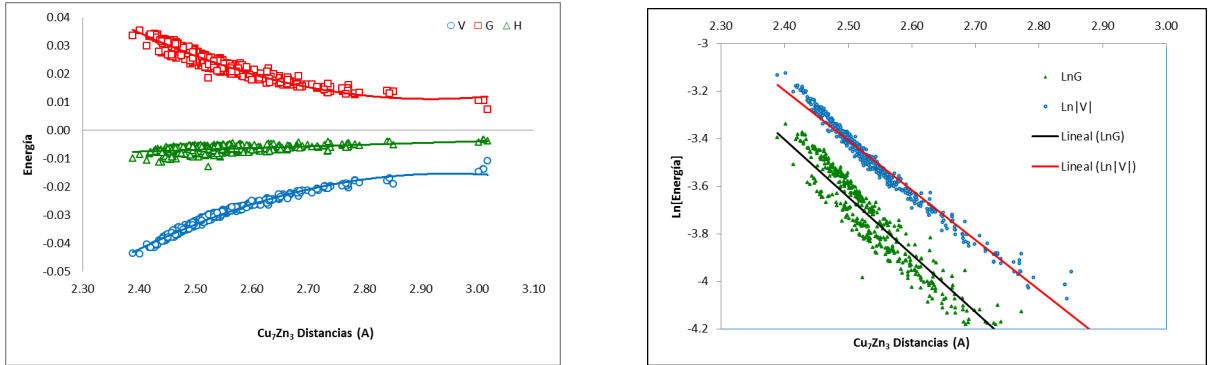


Figura 2.2: Izquierda: Relación entre las densidades de energía locales (\mathcal{V} , \mathcal{G} y \mathcal{H}) en todos los puntos críticos de enlace para los clústeres atómicos del Cu_7Zn_3 . Derecha: Relación entre las densidades de energía potencial y cinética para todos los puntos críticos de enlace para los clústeres atómicos del Cu_7Zn_3 , en función de r . Ecuación ajustada: $\text{Ln}|\mathcal{V}(r_c)| = -2,0946r + 1,8293$, $R^2 = 0,9683$; $\text{Ln}|\mathcal{G}(r_c)| = -2,4178r + 2,3985$, $R^2 = 0,9035$.

En la Figura 2.2 (a la derecha), se muestran todas las densidades de energías locales como una función de las distancias atómicas de los clústeres de Cu_7Zn_3 , donde la densidad de energía electrónica en todos los puntos críticos está dado por $\mathcal{H}(r_c) = \mathcal{G}(r_c) + \mathcal{V}(r_c)$. En la Figura 2.2

(a la izquierda), se muestra la dependencia de $\mathcal{V}(r_c)$ y $\mathcal{G}(r_c)$ como una función de la separación entre los átomos de los clústeres. Podemos observar en esta gráfica que las energías en los BCP están ampliamente dominados por la energía potencial que tiene un valor negativo (atractivo) y es de mayor magnitud que la energía cinética, que tiene un valor positivo (repulsiva) y la energía total es negativa en todos los puntos, como se observa en la Figura 2.2 (a la izquierda). Por lo tanto, los clústeres Cu_7Zn_3 son sistemas altamente correlacionados. También se observa en la Figura 2.2 (a la derecha), que cuando las distancias de los clústeres se van reduciendo los resultados en las contribuciones de la energía potencial tienden a convertirse más negativas a un ritmo más rápido que la velocidad a la que la energía cinética se hace más positiva y que a distancias más grandes entre los átomos la energía total se aproxima a 0, según se observa en la Figura 2.2 (a la izquierda).

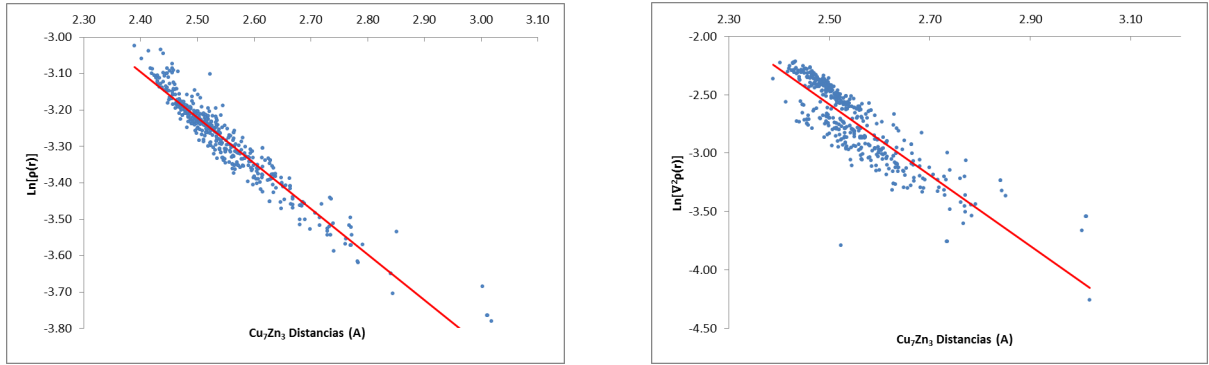


Figura 2.3: Relaciones logarítmicas para $[r, \rho(r)]$ a la izquierda y $[r, \nabla^2 \rho(r)]$ a la derecha, siendo r la distancia entre los átomos de los clústeres del Cu_7Zn_3 . $\text{Ln}|\rho(r_c)| = -1,2524r + 0,09$, $R^2 = 0,217$; $\text{Ln}|\nabla^2 \rho(r_c)| = -3,0356r + 5,008$, $R^2 = 0,7328$.

En la Figura 2.3, se muestran las relaciones logarítmicas para $\rho(r)$ y $\nabla^2 \rho(r)$ para todos los puntos críticos de los clústeres de Cu_7Zn_3 , donde podemos observar que la densidad en los puntos críticos presenta un comportamiento de la forma $\rho(r_c) \approx \exp(-1,252r_c)$ y el laplaciano en los puntos críticos es mayor que cero ($\nabla^2 \rho(r) > 0$). Estos resultados son una característica de interacciones de capa cerrada, confirmando los resultados obtenidos en la Figura 2.1.

Conclusiones y Perspectivas

En este trabajo se presentan 23 estructuras estables del clúster Cu_7Zn_3 a través de las cuales se logró establecer que todas las energías de enlace por átomo medidas con los tres conjuntos de funciones base son altas y están entre un rango de 263-299 Kcal/mol, certificando que los clústeres son relativamente estables y de enlace no covalente. Además, se determinó que todas ellas son de baja simetría, puesto que pertenecen al grupo puntal C_1 con una variedad topológica de estructuras geométricas; 16 3-D y 7 2-D. También podemos decir que la complejidad topológica de la densidad electrónica está directamente relacionada con la estabilidad del clúster, es decir, las estructuras más estables tienen el mayor número de puntos críticos de cualquier tipo.

Con el diseño de estos clústeres atómicos y los resultados obtenidos, se espera que contribuyan en posteriores estudios de propiedades físicas y químicas en las aleaciones metálicas inteligentes de Cu-Zn a partir de simulaciones computacionales que conlleven al planteamiento de diseño de nuevas formulaciones de materiales inteligentes basados en combinaciones de las especies atómicas, generando nuevas estructuras moleculares con interesantes características y propiedades de uso tecnológico.

Agradecimientos

A todos los docentes, compañeros de estudio, novia, amigos y familiares que me dieron ese empujón tan importante para poder culminar con gran satisfacción esta etapa de mi vida.

La buena...

Bibliografía

- [1] Valencia Giraldo, Asdrúbal. *Los Materiales Inteligentes*. En: Revista Informetal. Agosto, 2003. N. 52, p. 19–37.
- [2] F. Pérez, Jhon. Flórez, Elizabet. Cacier Z. Hadad, Fuentealba, Patricio. Restrepo, Albeiro. *Stochastic Search of the Quantum Conformational Space of Small Lithium and Bimetallic Lithium-Sodium Clusters*
- [3] Espinosa, Enrique. Alkorta, Ibon. Elguero, José. Molins, Elis. *From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X-H... F-Y systems*. En: Journal of Chemical Physics. September, 2002. Vol 117. no. 12, p. 5529-5542.
- [4] Espinosa, Enrique. Elguero, José. Molins, Elis. *Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities*. En: Chemical Physics Letters. March, 1998. Vol 285. p. 170-173.
- [5] Espinosa, Enrique. Elguero, José. Molins, Elis. *Experimental electron density overlapping in hydrogen bonds: topology vs. energetics*. En: Chemical Physics Letters. February, 1999. Vol 300. p. 745- 748.
- [6] David, Jorge. Guerra, Doris. Cacier Z. Hadad. Restrepo Albeiro. *Structure and Reactivity of the Au₆Pt Clusters*. En: J. Phys. Chem. August, 2010. Vol, 114, N 39, p. 10726-10730.
- [7] David, Jorge. Guerra, Doris. Restrepo Albeiro. *Structure, stability and bonding in the Au₁₀ clusters*. En: Chemical Physics Letters. May 2012. p. 1-6.
- [8] Fujita, Hiroshi. *Studies on Atom Clusters by Ultra-High Voltage Electron Microscopy*. En: Materials Transactions, JIm. Vol 35, N 9 (1994), p. 563-575.
- [9] Ríos Reyes, C.H. Ponce Rodríguez, A. Romero Romo, M. Mendoza Huizar, L.H. *A theoretical quantum study on the distribution of electrophilic and nucleophilic active sites on cobre surfaces modeled as finite cluster*. En: Revista mexicana de física. Abril 2008. Vol 54, p.104-111

- [10] Cheng, Yu Ting. Liang, Tao. Nie, Xiawa. Choudhary, Kamal. Phillpot, Simon R. Asthagiri, Aravind. Sinnott, Susan B. *Cu cluster deposition on ZnO (1010) : Morphology and growth mode .predicted from molecular dynamics simulations*. En: Surface Science. November 14, 2013.
- [11] Valencia Giraldo, Asdrúbal. *Los Avances de la Metalurgia Física*. En: Dyna. Julio, 2003. N. 139, p. 45–49.
- [12] Ensuncho, Adolfo. López, Jesús M. Carriazo, José G. *Energías de Interacción y Geometrías de Equilibrio para Aglomeraciones de 1,2-propanodiol con 3, 4, 5 y 6 Moléculas de Agua*. En: Información tecnológica. 2011. Vol. 22 N6, p. 95-102.
- [13] Moreno Prieto, Norberto. *Caracterización de las superficies de energía potencial de clusters Au_nPt_m ($n + m = 4$)*. En: Tesis de Grado. Grupo de Química-Física Teórica Universidad de Antioquia. 2012.
- [14] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 03, ReVision D.01; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [15] T. Keith, AIMALL (versión 10.09.12), 2010 (aim.tkgristmill.com)
- [16] Bader Richard F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Ontario Canada Clarendon Press-Oxford. 1994. 433 p.
- [17] Martín Pendás, Ángel. *Análisis de la densidad electrónica*. Universidad de Oviedo. Enero 2005. 106 p.
- [18] Mejía, Sol M. Orrego, Juan F. Espinal, Juan F. Mondragón, Fanor. *Heteropentámetros (Etanol)-agua: estudio estructural y termodinámico*. Marzo 2010. En: Qim. Nova. Vol.33, N 4, p.860-886.
- [19] Cuevas, Gabriel. Cortés, Fernando. *Introducción a la química computacional*. México. Fondo de Cultura Económica, 2003. 197 p.
- [20] Levine, Ira N. *Química cuántica*. Madrid. Pearson Educación, S.A, 5.edición. 2001. 736 p.

- [21] Young, David. *Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems*. Estados Unidos. Wiley Interscience, 2000. 381 p.
- [22] Chiodo, S. Russo, N. Sicilia, E. *LANL2DZ basis sets recontracted in the framework of density functional theory*. En: THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS. 2006, Vol 125. 104-107 p.
- [23] Ajanta Deka, Ramesh C, Deka. *Structural and electronic properties of stable Aun (2-13) clusters: A density functional study*. En: Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. 2008. Vol, 870, p. 83-93
- [24] Jenkins, Samantha. Restrepo Albeiro. David Jorge. Yin, Dulin. Kirk, Steven. *Spanning QTAIM topology phase diagrams of water isomers W_4 , W_5 , and W_6* . En: Phys Chem Chem Phys. Junio de 2011.